SNI

Standar Nasional Indonesia

SNI 6989-83:2018

Air dan air limbah – Bagian 83: Cara uji selenium (Se) secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)-generator hidrida

ICS 13.060.50

Badan Standardisasi Nasional

Daftar isi

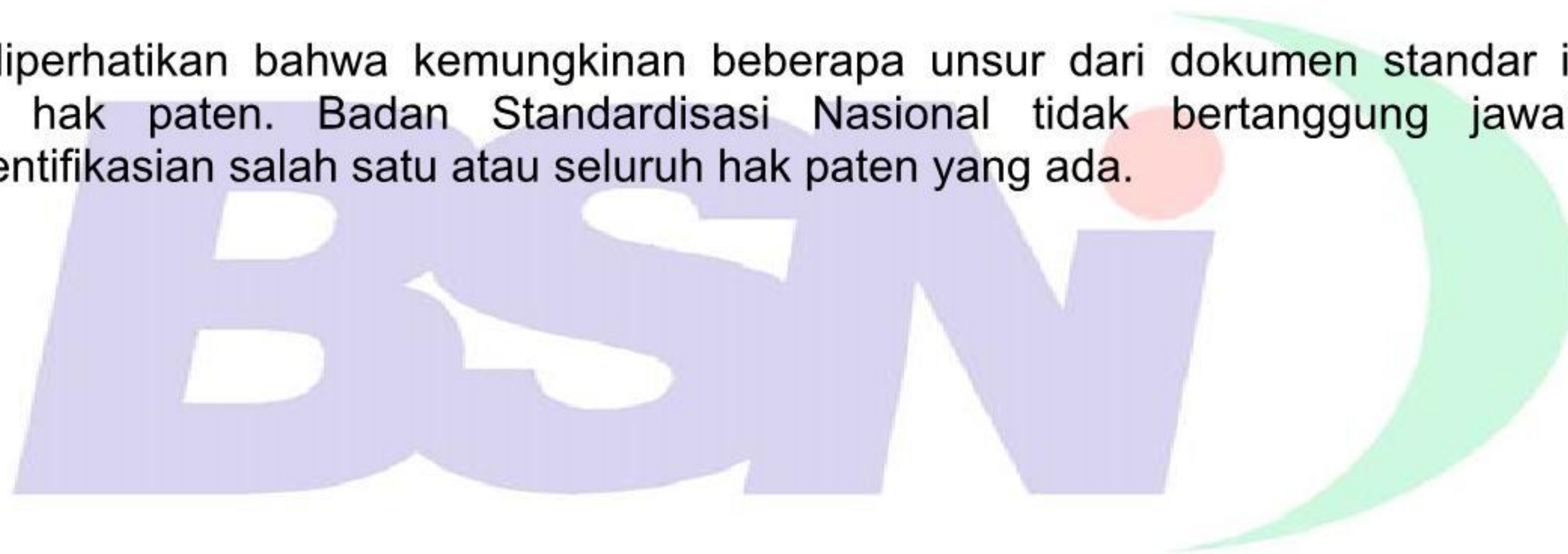
Prakata

Standar Nasional Indonesia (SNI) 6989-83:2018 dengan judul *Air dan air limbah – Bagian 83: Cara uji selenium (Se) secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)-generator hidrida* merupakan SNI baru.

Standar ini menggunakan S*tandard Methods for the Examination Of Water and Wastewater 22nd Edition* (2012) *Method 3114: Hydride Generation/Atomic Absorption Spectrometric* sebagai referensi dalam penyusunannya, dan telah melalui uji coba di laboratorium pengujian dalam rangka verifikasi metode yang digunakan.

Standar ini disusun oleh Komite Teknis 13-03 *Kualitas Lingkungan*. Standar ini telah dibahas dan disetujui dalam rapat konsensus nasional di Jakarta, pada tanggal 20 September 2017. Konsensus ini dihadiri oleh para pemangku kepentingan (*stakeholder*) terkait, yaitu: perwakilan dari produsen, konsumen, pakar, dan pemerintah.

Standar ini telah melalui tahap jajak pendapat pada tanggal 1 Desember 2017 sampai dengan 31 Januari 2018, dengan hasil akhir disetujui menjadi SNI.

Perlu diperhatikan bahwa kemungkinan beberapa unsur dari dokumen standar ini dapat berupa hak paten. Badan Standardisasi Nasional tidak bertanggung jawab untuk pengidentifikasian salah satu atau seluruh hak paten yang ada.

Air dan air limbah – Bagian 83: Cara uji selenium (Se) secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)-generator hidrida

1 Ruang lingkup

Metode ini digunakan untuk penentuan logam selenium (Se), total dan terlarut dalam air dan air limbah secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)-generator hidrida dalam kisaran kadar 2 μg/l sampai dengan 20 μg/l.

2 Istilah dan definisi

Untuk keperluan penggunaan Standar ini, berlaku istilah dan definisi berikut:

2.1
air bebas mineral
air yang diperoleh dengan cara penyulingan ataupun proses demineralisasi sehingga diperoleh air dengan konduktifitas lebih kecil dari 1 μS/cm

2.2
kurva kalibrasi
grafik yang menyatakan hubungan kadar larutan kerja dengan hasil pembacaan serapan yang merupakan garis lurus

2.3
larutan induk logam selenium (Se)
larutan yang mempunyai kadar logam selenium 1.000 mg Se/l yang digunakan untuk membuat larutan baku logam selenium dengan kadar yang lebih rendah

2.4
larutan baku logam selenium (Se)
larutan induk logam selenium yang diencerkan dengan air bebas mineral sampai kadar tertentu

2.5
larutan kerja logam selenium (Se)
larutan baku logam selenium yang diencerkan, digunakan untuk membuat kurva kalibrasi

2.6
larutan blanko
air bebas mineral yang perlakuannya sama dengan contoh uji

3 Cara uji

3.1 Prinsip

Selenium dalam suasana asam bereaksi dengan natrium boronhidrida menjadi senyawaan hidridanya (SeH_4) yang mudah menguap. Senyawa hidrida tersebut selanjutnya didorong dengan gas inert (argon/nitrogen) ke dalam sel kuarsa yang dipanaskan sehingga membentuk fasa gas dari selenium. Fasa gas selenium ini menyerap radiasi yang dipancarkan oleh lampu katoda secara kuantitatif. Pengukuran dilakukan pada 196,0 nm.

3.2 Bahan

a) air bebas mineral;
b) asam nitrat (HNO_3) pekat;
c) asam klorida (HCl) pekat;
d) kertas indikator pH;
e) larutan induk selenium (IV) 1.000 mg/l;
Larutkan 2,190 g natrium selenit (Na_2SeO_3) dalam air yang mengandung 10 ml HCl pekat, lalu diencerkan hingga 1.000 ml dan dihomogenkan

CATATAN Dapat digunakan larutan induk 1.000 mg/l yang tersedia secara komersial.

f) larutan asam sulfat (H_2SO_4) 2,5 N;
Tambahkan 35 ml H_2SO_4 pekat perlahan lahan ke dalam 400 ml air bebas mineral, setelah dingin encerkan dengan air bebas mineral hingga 500 ml dan dihomogenkan.
g) larutan kalium persulfat ($K_2S_2O_8$) 5 %;
Larutkan 25 g $K_2S_2O_8$ dengan 500 ml air bebas mineral, lalu dihomogenkan. Simpan di dalam botol gelas dan lemari pendingin. Larutan ini tahan 1 minggu.
h) larutan natrium boronhidrida ($NaBH_4$);
Larutkan 0,6 g $NaBH_4$ dengan larutan 0,5 g NaOH dalam 100 ml air air bebas mineral, lalu dihomogenkan.
i) larutan asam klorida (HCl) (5 + 1);
Campurkan diruang asam 5 bagian volume HCl pekat dengan 1 bagian air bebas mineral, lalu dihomogenkan.
j) gas argon (Ar) kemurnian tinggi (HP); dan

CATATAN Dapat menggunakan gas selain argon sesuai dengan manual alat.

k) gas asetilen (C_2H_2) kemurnian tinggi (HP).

CATATAN Untuk peralatan generasi hidrida dengan penambahan pereaksi otomatis, konsentrasi pereaksi disesuaikan dengan manual alat.

3.3 Peralatan

a) Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) yang dilengkapi dengan asesoris generator hidrida (Hydride *Generation Accesories*) dan lampu katoda selenium;
b) botol plastik polietilen atau botol gelas;
c) seperangkat alat saring vakum;
d) saringan membran dengan ukuran pori 0,45 µm;
e) timbangan analitik dengan ketelitian 0,1 mg;
f) labu ukur 50 ml; 100 ml dan 1.000 ml;
g) gelas piala 200 ml, dan 1.000 ml;
h) pipet volumetrik 1 ml; 2 ml dan 5 ml;
i) gelas ukur 5 ml, 10 ml dan 50 ml;
j) pipet tetes;
k) labu *digestion* 100 ml;
l) corong gelas;
m) kaca arloji;
n) pemanas listrik;
o) labu semprot.

3.4 Pengawetan contoh uji

Bila contoh uji tidak dapat segera diuji, maka contoh uji diawetkan sesuai petunjuk di bawah ini:

Wadah	:	Botol plastik polietilena *(polyethylene)* atau botol gelas
Pengawet	:	a) Untuk logam terlarut, saring dengan saringan membran berpori 0,45 μm dan filtratnya diasamkan dengan HNO_3 pekat hingga pH ≤ 2. b) Untuk logam total, asamkan dengan HNO_3 pekat hingga pH ≤ 2
Lama penyimpanan	:	6 bulan
Kondisi penyimpanan	:	Suhu ruang

3.5 Persiapan pengujian

3.5.1 Pembuatan larutan baku selenium 10 mg Se/l

a) pipet 10 ml larutan induk selenium 1.000 mg Se/l ke dalam labu ukur 1.000 ml;
b) tambahkan 5 ml HCl pekat;
c) tepatkan dengan air bebas mineral sampai tanda tera dan homogenkan.

3.5.2 Pembuatan larutan baku selenium 100 μg Se/l

a) pipet 10 ml larutan induk selenium 10 mg Se/l ke dalam labu ukur 1.000 ml;
b) tambahkan 2 ml sampai 5 ml HNO_3 pekat;
c) tepatkan dengan air bebas mineral sampai tanda tera dan homogenkan.

3.5.3 Pembuatan larutan kerja selenium

Buat deret larutan kerja dengan 1 (satu) blanko dan minimal 3 (tiga) kadar yang berbeda dalam labu ukur 50 ml secara proporsional dan berada pada rentang pengukuran. Kadar larutan kerja terendah adalah LoQ metode yang digunakan.

CATATAN *Level of Quantitation* (LoQ) adalah kadar analit yang menghasilkan *signal* lebih besar dari blanko pada kondisi kegiatan rutin laboratorium. LoQ = 3,18 MDL = 3,18 (3,143 SD) = 10 SD, pada 7 (tujuh) kali pengulangan pengujian.

3.6 Prosedur

Lakukan pembuatan kurva kalibrasi, preparasi dan pengukuran contoh uji, dan pengukuran efektivitas destruksi secara simultan.

3.6.1 Pembuatan kurva kalibrasi selenium

Kurva kalibrasi dibuat dengan tahapan sebagai berikut:

a) masukkan 50 ml larutan kerja masing-masing ke dalam labu *digestion* 100 ml, tambahkan batu didih;
b) tambahkan 1 ml H_2SO_4 2,5 N dan 5 ml $K_2S_2O_8$ 5 %;
c) panaskan secara perlahan hingga mendidih di atas pemanas listrik selama 30 sampai 40 menit hingga volume mencapai 10 ml (jangan sampai kering);
d) hasil pengerjaan didinginkan;
e) tambahkan air bebas mineral sampai volume menjadi 30,0 ml;
f) tambahkan 15 ml HCl pekat, kemudian dihomogenkan;

g) panaskan pada suhu 90ºC sampai 100ºC antara 5 menit sampai 60 menit kemudian didinginkan.
h) operasikan dan optimasikan Spektrofotometer Serapan Atom yang dilengkapi dengan unit *hydride generation* (generator hidrida) sesuai petunjuk pemakaian alat dan atur kecepatan alir larutan yang akan diukur serapannya, larutan asam, larutan boron hidrida dan gas argon;
i) aspirasikan larutan kerja dimulai dari konsentrasi terendah dan baca nilai serapannya;
j) buat kurva kalibrasi dan tentukan persamaan garis lurusnya;
k) jika koefisien korelasi regresi linear (r) < 0,995, ulangi langkah 3.6.1 a) sampai l) hingga di peroleh nilai koefisien r ≥ 0,995.

CATATAN Pemanasan dilakukan hingga *recovery* mendekati 100%.

3.6.2 Cara uji selenium

Uji kadar selenium dengan tahapan sebagai berikut:

a) masukkan 50 ml contoh uji atau contoh uji yang telah diencerkan yang berada dalam rentang pengukuran ke dalam labu *digestion* 100 ml;
b) lakukan langkah 3.6.1 b) sampai k);
c) tentukan konsentrasi selenium dalam contoh uji.

3.6.3 Pengukuran efektivitas destruksi

a) tambahkan 5 ml larutan baku selenium 100 µg/l ke dalam 50 ml contoh uji;
b) lakukan sesuai dengan langkah 3.6.1 b) sampai k);
c) tentukan konsentrasi selenium dalam contoh uji;
d) hitung persen temu balik (% recovery, %R) dengan rentang keberterimaan 90 % - 110 %.

3.7 Perhitungan

3.7.1 Persen temu balik (% *recovery*, %R*)* pengukuran efektivitas destruksi

$$\%R = \left(\frac{A}{B}\right) \times 100\%$$

Keterangan:

A adalah kadar hasil pengukuran yang diperoleh dari contoh uji yang ditambah larutan baku, dinyatakan dalam mikrogram per liter (µg/l);

B adalah kadar teoritis yang diperoleh dari perhitungan $\frac{V_1C_1 + V_2C_2}{V_1 + V_2}$, dinyatakan dalam mikrogram per liter (µg/l).

Keterangan:

V_1 adalah volume larutan baku yang ditambahkan untuk pengujian efektivitas destruksi = 5 ml;
V_2 adalah volume contoh uji untuk pengujian efektivitas destruksi = 50 ml;
C_1 adalah kadar larutan baku yang ditambahkan ke dalam contoh uji = 100 µg/l;
C_2 adalah kadar contoh uji yang digunakan untuk pengujian efektivitas destruksi.

3.7.2 Kadar selenium

Kadar selenium (Se)

$$Se\ (mg/l) = \frac{C \times fp}{1000}$$

Keterangan:

C adalah kadar yang didapat hasil pengukuran, dinyatakan dalam mikrogram per liter (µg/l);
fp adalah faktor pengenceran;
1000 adalah faktor konversi dari mikrogram per liter ke milligram per liter.

4 Pengendalian mutu

a) Gunakan bahan kimia berkualitas pro analisis (pa).
b) Gunakan alat gelas bebas kontaminasi.
c) Gunakan alat ukur yang terkalibrasi.
d) Dikerjakan oleh analis yang kompeten.
e) Lakukan analisis dalam jangka waktu yang tidak melampaui waktu penyimpanan maksimum.
f) Perhitungan koefisien korelasi (r) ≥ 0,995 dengan intersepsi lebih kecil atau sama dengan batas deteksi metoda.
g) Lakukan analisis blanko dengan frekuensi 5 % - 10 % per *batch* (1 seri pengukuran) atau minimal 1 kali untuk contoh uji < 10 sebagai kontrol kontaminasi.
h) Lakukan analisis duplo dengan frekuensi 5 % - 10 % per *batch* atau minimal 1 kali untuk contoh uji < 10 sebagai kontrol ketelitian analisis. Jika Perbedaan Persen Relatif (*Relative Percent Difference, RPD*) ≥ 30 % maka dilakukan pengukuran ketiga hingga diperoleh nilai RPD ≤ 30 %

Persen RPD

$$\%RPD = \left| \frac{\text{hasil pengukuran} - \text{duplikat pengukuran}}{(\text{hasil pengukuran} + \text{duplikat pengukuran})/2} \right| \times 100\ \%$$

i) Lakukan kontrol akurasi dengan salah satu standar kerja dengan frekuensi 5 % - 10 % per satu seri pengukuran atau minimal 1 kali untuk jumlah contoh uji kurang dari 10. Kisaran persen temu balik untuk standar kerja 75 % – 125 %.

Persen temu balik (% *recovery*, %R)

$$\%\,R = \left(\frac{A - B}{C}\right) \times 100\ \%$$

Keterangan:

A adalah kadar contoh uji yang diperkaya (spike)(mg/l);
B adalah kadar contoh uji (mg/l);
C adalah kadar standar yang ditambahkan (target value) (mg/l).

5 Rekomendasi

Buat kurva kendali (*control chart*) untuk presisi analisis.

Lampiran A
(normatif)
Pelaporan

Catat pada buku kerja hal-hal sebagai berikut:

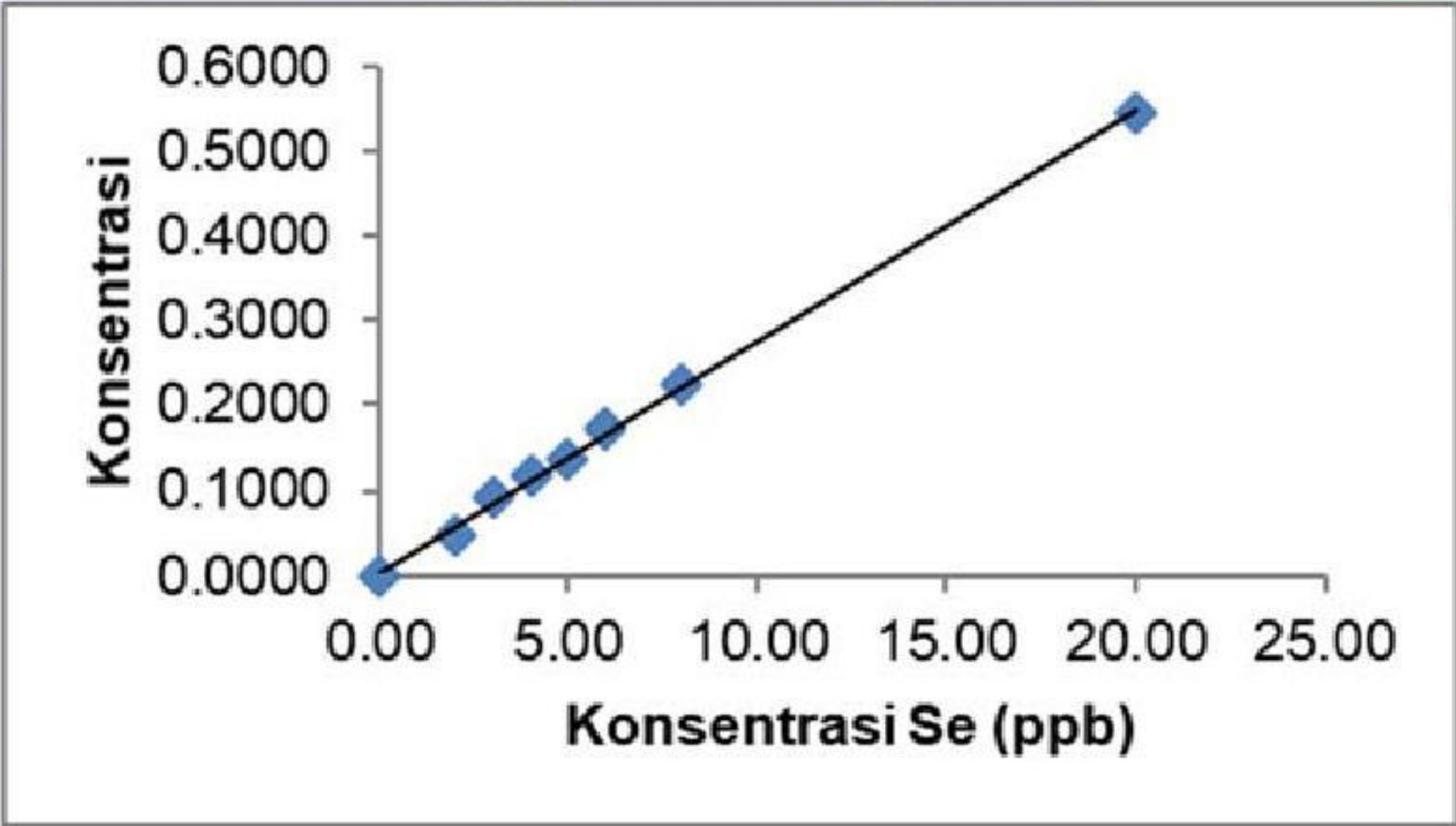
1) Parameter yang dianalisis.
2) Nama analis.
3) Tanggal analisis.
4) Rekaman hasil pengukuran duplo.
5) Rekaman kurva kalibrasi.
6) Nomor contoh uji.
7) Tanggal penerimaan contoh uji.
8) Rekaman hasil perhitungan.
9) Hasil pengukuran efektivitas destruksi dan standar kerja.
10) Kadar analit dalam contoh uji.

Lampiran B
(informatif)
Contoh perhitungan verifikasi metode

B.1 Pembuatan kurva kalibrasi

Tabel B.1 – Pembuatan kurva kalibrasi selenium

Konsentrasi selenium (ppb)	Absorbansi
0,00	0,0005
2,00	0,0488
3,00	0,0910
4,00	0,1172
5,00	0,1364
6,00	0,1722
8,00	0,2250
20,00	0,5445

Sumber: Laboratorium Kimia Terpadu IPB

Gambar B.1 – Kurva kalibrasi selenium

Koefisien relasi (r) = 0,9969

B.2 Penentuan *Methode Detection Limit* (MDL)

Tabel B.2 – *Methode Detection Limit* (MDL)

Ulangan	Konsentrasi (ppb)		
	Sampel	Spike	Sampel + Spike
1	-0,2063	0,4	0,4484
2	-0,1654		0,5154
3	-0,1207		0,4187
4	-0,1505		0,3703
5	-0,1393		0,2847
6	-0,1840		0,3033
7	-0,1579		0,1992
Mean	0,1606		0,3629
St. Deviasi (SD)	0,0283		0,1082
MDL	0,34		
LOQ	1,0816		
% RSD	29,8072		
S/N	3,3549		
CV Horwitz	52,7147		
0,67 CV Horwitz	35,3189		
Recovery MDL	90,7135		

Sumber: Laboratorium Kimia Terpadu IPB

a) Rerata $= \frac{\text{konsentrasi 1+ konsentrasi 2 +…+ konsentrasi 7}}{7}$

$= \frac{0.4484 + 0.5154 + \ldots + 0.1992}{7}$

$= 0.3629$ ppb

b) Simpangan baku (SD) $= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x-\bar{x})^2}{n-1}}$

$= \sqrt{\frac{(0.4484 - 0.3629)^2 + (0.5154 - 0.3629)^2 + \ldots + (0.1992 - 0.3629)^2}{7-1}}$

$= 0.1082$

c) MDL $= 3.143 \times \text{SD}$

$= 3.143 \times 0.1082$

$= 0.34$ ppb

d) LOQ $= 10 \times \text{SD}$

$= 10 \times 0.1082$

$= 1.08$

e) %RSD $= \frac{\text{simpangan baku}}{\text{rerata}} \times 100$

$= \frac{0.1082 \text{ ppb}}{0.3629 \text{ ppb}} \times 100$

$= 29.81$ %

f) S/N $= \frac{\text{rerata}}{\text{simpangan baku}}$

$= \frac{0.3629 \text{ ppb}}{0.1082 \text{ ppb}}$

$= 3.4$

g) 0.67 CV Horwitz $= \frac{2}{3} \times (2^{1 - (0.5 \log C)})$

$= \frac{2}{3} \times (2^{1 - (0.5 \log \frac{0.3629}{1000000})})$

$= 35.32$

h) %*recovery* $= \frac{\text{kadar } \textit{spike} \text{ perolehan}}{\text{kadar } \textit{spike} \text{ teoretis}} \times 100$

$= \frac{0.3629}{0.4} \times 100$

$= 90.71\%$

B.3 Keberterimaan MDL

Tabel B.3 – Keberterimaan MDL

Syarat keberterimaan	Kesimpulan
MDL x 10 > Spike	DITERIMA
MDL < Spike	DITERIMA
S/N = 2,5 - 10	DITERIMA
%RSD ≤ 0,67CV Horwitz	DITERIMA
Recovery MDL = 70-125%	DITERIMA
MDL < Regulation MDL ≤ 50 ug/L	DITERIMA

Sumber: Laboratorium Kimia Terpadu IPB

B.4 Repitabilitas

Tabel B.4 – Repitabilitas pengujian selenium

Parameter	Konsentrasi spike (ppb)	Konsentrasi (ppb)
	4	3,417
		3,431
		3,369
		3,381
		3,472
		3,615
		3,808
Rata-Rata		3,499
SD		0,15902
%RSD		4,54
CV Horwitz		37,48
2/3 CV Horwitz		18,74

Sumber: Laboratorium Kimia Terpadu IPB

a) Rerata $= \frac{\text{konsentrasi 1+ konsentrasi 2 +...+ konsentrasi 7}}{7}$

$= \frac{3.417 + 3.431 + \ldots + 3.808}{7}$

$= 3.499$ ppb

b) Simpangan baku (SD) $= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x-\bar{x})^2}{n\text{-}1}}$

$= \sqrt{\frac{(3.417 - 3.499)^2 + (3.431 - 3.499)^2 + \ldots + (3.808 - 3.499)^2}{7\text{-}1}}$

$= 0.15902$

c) %RSD $= \frac{\text{simpangan baku}}{\text{rerata}} \times 100$

$= \frac{0.15902 \text{ ppb}}{3.499 \text{ ppb}} \times 100$

$= 4.54$ %

d) 0.67 CV Horwitz $= \frac{2}{3} \times (2^{1 - (0.5 \log C)})$

$= \frac{2}{3} \times (2^{1 - (0.5 \log \frac{3.499}{1000000000})})$

$= 18.74$

B.5 Reprodusibilitas

Tabel B.5 – Reprodusibilitas pengujian selenium

Parameter	Konsentrasi spike (ppb)	Konsentrasi (ppb)		
		hari-1	hari-2	hari-3
	4	3,417	3,480	3,678
		3,431	3,596	3,465
		3,369	3,735	3,726
		3,381	3,681	3,846
		3,472	3,840	3,844
		3,615	3,849	3,750
		3,808	3,777	3,705
Rata-Rata		3,641		
SD		0,16904		
%RSD		4,64		
CV Horwitz		37,26		
2/3 CV Horwitz		24,96		

Sumber: Laboratorium Kimia Terpadu IPB

a) Rerata $= \frac{\text{konsentrasi 1+ konsentrasi 2 +...+ konsentrasi 7}}{7}$

$= \frac{3.417 + 3.431 + \ldots + 3.808}{21}$

= 3.641 ppb

b) Simpangan baku (SD) $= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x-\bar{x})^2}{n-1}}$

$= \sqrt{\frac{(3.417 - 3.641)^2 + (3.431 - 3.641)^2 + \ldots + (3.808 - 3.641)^2}{21-1}}$

= 0.16904

c) %RSD $= \frac{\text{simpangan baku}}{\text{rerata}} \times 100$

$= \frac{0.16904 \text{ ppb}}{3.641 \text{ ppb}} \times 100$

= 4.64 %

d) 0.67 CV Horwitz $= \frac{2}{3} \times (2^{1 - (0.5 \log C)})$

$= \frac{2}{3} \times (2^{1 - (0.5 \log \frac{3.641}{1000000000})})$

= 24.96

B.6 Akurasi

Tabel B.6 – Akurasi pengujian selenium

Ulangan	Konsentrasi spike perolehan (ppb)	Konsentrasi spike teoritis (ppb)	Akurasi (%)
1	3,4168	4	85,42
2	3,4310		85,78
3	3,3690		84,23
4	3,3813		84,53
5	3,4715		86,79
6	3,6151		90,38
7	3,8078		95,20

Sumber: Laboratorium Kimia Terpadu IPB

a) Akurasi (%) $= \frac{\text{konsentrasi } spike \text{ perolehan}}{\text{konsentrasi } spike \text{ teoretis}} \times 100$

$= \frac{3,4168}{4} \times 100$

= 85.42%

Bibliografi

Standard Methods, Examination of Water and Wastewater 22nd Edition, 2012, Method 3114

Informasi pendukung terkait perumus standar

[1] Komtek perumus SNI
Komite Teknis 13-03 *Kualitas Lingkungan*

[2] Susunan keanggotaan Komtek perumus SNI

Ketua	:	Noer Adi Wardojo
Wakil Ketua		Giri Darminto
Sekretaris	:	Diah Wati Agustayani
Anggota	:	1. Ardeniswan
		2. Henggar Hardiani
		3. Muhamad Farid Sidik
		4. M.S. Belgientie TRO
		5. Noor Rachmaniah
		6. Oges Susetio
		7. Rina Aprishanty
		8. Sri Bimo Andy Putro
		9. Sunardi
		10. Yuli Purwanto

[3] Konseptor rancangan SNI
Drs. Muhamad Farid Sidik
Unit Penunjang Akademik Laboratorium Kimia Terpadu IPB

[4] Sekretariat pengelola Komtek perumus SNI
Pusat Standardisasi Lingkungan dan Kehutanan
Sekretariat Jenderal Kementerian Lingkungan Hidup dan Kehutanan
Kementerian Lingkungan Hidup dan Kehutanan